

# 块状铁基 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 磁性材料的制备

宫梦莹<sup>1</sup>, 杜计军<sup>2</sup>, 佟伟平<sup>1</sup>

(1. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 太钢股份有限公司 不锈钢冷轧厂, 山西 太原 030003)

**摘 要:** 采用气固反应法制备出  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相含量较高的块状铁基磁性材料, 对材料的结构和磁性性能进行了研究. 采用 X 射线衍射、横截面显微组织观察及振动磁强计作为主要检测手段, 检测不同处理方法所获得的样品中  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的含量、相变情况及磁性性能. 测试结果表明, 气固反应渗氮及退火、淬火、回火这一过程中会获得  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相较高的铁基磁性材料. 当回火温度为 150 °C、时间为 4.5 h 时, 试样中  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的质量分数最大, 达到 50.57%, 其饱和磁极化强度高达 223.6 A·m<sup>2</sup>/kg, 明显优于  $\alpha\text{-Fe(N)}$  相和  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  相.

**关 键 词:**  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相; 磁性材料; 铁基; 回火处理; 磁性性能

中图分类号: TG 141

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)02-0213-05

## Preparation of Bulk Iron-based $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ Magnetic Materials

GONG Meng-ying<sup>1</sup>, DU Ji-jun<sup>2</sup>, TONG Wei-ping<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Stainless Steel Cold Rolling Mill, Shanxi Taigang Stainless Steel Co., Ltd., Taiyuan 030003, China. Corresponding author: TONG Wei-ping, professor, E-mail: wptong@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** Bulk iron-based magnetic materials containing high content of  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  phase were prepared by gas-solid reaction. The content of  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  phases, phase transformation and magnetic properties in each sample with different annealing parameters were measured by XRD, optical microscope and vibration magnetometer. The result shows that the samples, prepared by gas-solid reaction nitriding, homogenizing, quenching and tempering, contain high content of  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  phase. When the tempering temperature is 150 °C and the time is 4.5 h, the content of  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  phase is highest, reaching 50.57 wt %. The saturated magnetic pole strength is 223.6 A·m<sup>2</sup>/kg, which is better significantly than the  $\alpha\text{-Fe(N)}$  phase and the  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  phase.

**Key words:**  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ; magnetic materials; iron-based; tempering; magnetic property

$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相是一种不稳定的铁氮化合物, 具有优越的磁性能, 引起了人们的广泛关注. 1972 年, Kim 和 Takahashi 在进行由氮气中蒸发 Fe 膜的实验中首先发现  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相具有极高的饱和磁化强度<sup>[1]</sup>. 1990 年, Komuro 利用分子束外延技术在 Fe/Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>As 基体上制得  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相的单晶薄膜<sup>[2]</sup>, 检测确定其饱和磁化强度为 2.8~3.0 T, 这也是目前可查的最高的检测结果. 随后, 世界各地的科研人员通过离子注入法<sup>[3]</sup>、溅射镀膜法<sup>[1]</sup>、等离子蒸发镀膜法<sup>[4]</sup>、机械合金

化法、射频磁控溅射法<sup>[5]</sup>、气固反应法等方法制备出各种薄膜状或粉末状的样品. 这些样品在经过检测后, 均未得到与 Komuro 相同的实验结果, 其中最好的检测结果也仅为饱和磁化强度达到 2.4 T.

目前制备块状  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  磁性材料存在许多技术上的困难, 难以获得单相块状  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相材料. 通过气固反应法在块状铁基材料中析出  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相可以制备出铁基  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  相磁性材料. Tang 等分别以非晶 Fe<sub>92</sub>B<sub>8</sub> 材料<sup>[6]</sup> 和非

晶  $\text{Fe}_{84.8}\text{N}_{7.8}\text{B}_{7.4}$  材料<sup>[7]</sup> 为基质制备  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相,试样厚 20  $\mu\text{m}$ ,  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的体积分数为 54%, 饱和磁化强度为 2.35 T. Niizuma 等<sup>[8]</sup> 以纯铁进行实验,试样厚 20  $\mu\text{m}$ ,  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的体积分数为 30.3%. 就目前的实验结果来看,铁基  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相材料的厚度普遍低于 30  $\mu\text{m}$ . 研制较厚的铁基  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相磁性材料成为目前的主要研究方向.

本文主要研究了块状铁基  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  材料的制备方法,首先采用气固反应法在块状纯铁表面进行气体渗氮,制备出高含氮量的氮化铁材料,再经退火处理,使氮元素在铁基体中均匀扩散,最后通过高温淬火及低温回火,在块状纯铁材料中制备出  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相质量分数达到 50.57%、比饱和磁化强度达到 223.6  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  的磁性材料.

1 实验材料和实验方法

实验原始材料采用尺寸为 15 mm  $\times$  15 mm  $\times$  0.06 mm 的块状纯铁,纯度为 99.95%. 纯铁材料经过 923 K, 120 min 真空退火. 用 60<sup>#</sup> ~ 1000<sup>#</sup> 金相砂纸打磨抛光并用丙酮超声波清洗.

渗氮处理是在管式炉中通入流动的氨气, 550  $^{\circ}\text{C}$  渗氮处理 3 h. 将经过渗氮处理的试样封入充满氩气的石英管中,在 640  $^{\circ}\text{C}$  下退火处理 2 h. 将样品在 680  $^{\circ}\text{C}$  熔融盐中保温 5 min 后水冷淬火并迅速放入液氮中进行深过冷处理. 随后,使用 220-00 AB 型台式电热干燥箱,在 140 ~ 170  $^{\circ}\text{C}$  不同时间下进行回火处理.

分别对渗氮、退火、淬火及回火后的样品进行

研磨、抛光并腐蚀后用 Leica DM/T - 400 型金相显微镜进行观察. 用荷兰 PANalytical B. V X'Pert Pro PW3040/60 型 X 射线衍射仪进行物相分析,实验采用 Cu 靶(0.154 056 nm),管压为 40 kV,管流为 40 mA,进行 30 $^{\circ}$  ~ 90 $^{\circ}$  扫描. 部分样品用 Lakeshore 7407 型 VSM 测试其磁滞曲线,检测时,最大磁场加到 1 T.

2 结果与讨论

2.1 块状纯铁的渗氮

图 1a 所示为样品经过渗氮处理后的横截面金相照片. 根据纯铁渗氮理论,经过渗氮处理后的试样会发生分层现象,由外至内分别为化合物层、扩散层和基体层. 从图 1a 中也可以观察到类似现象,最外层白色物质约厚 10  $\mu\text{m}$ ,为化合物层;内部为基体层,厚度约为 40  $\mu\text{m}$ . 在基体层与化合物层交界位置,分布着针状析出相,属扩散层,这些针状析出相深入基体层的深度为 40  $\mu\text{m}$ . 图 1b 所示为样品的 XRD 图谱. 可以看出,样品表面的相组成主要为  $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$  相,基体层的主要成分为  $\alpha - \text{Fe}(\text{N})$  相. 在基体层与化合物层交界位置分布着的针状析出相,其成分应为  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相. 一般情况下,由于  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相的扩散系数低于  $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$  相,而且  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相区很窄,渗氮产生的  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相层很薄,甚至无法出现. 试样中出现的针状  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相应该是在渗氮结束后的冷却阶段,从  $\alpha - \text{Fe}(\text{N})$  相晶界处析出的薄片状  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相. 另外,可以观察到化合物层边缘呈波浪状,这是由于扩散形核具有不均匀性.

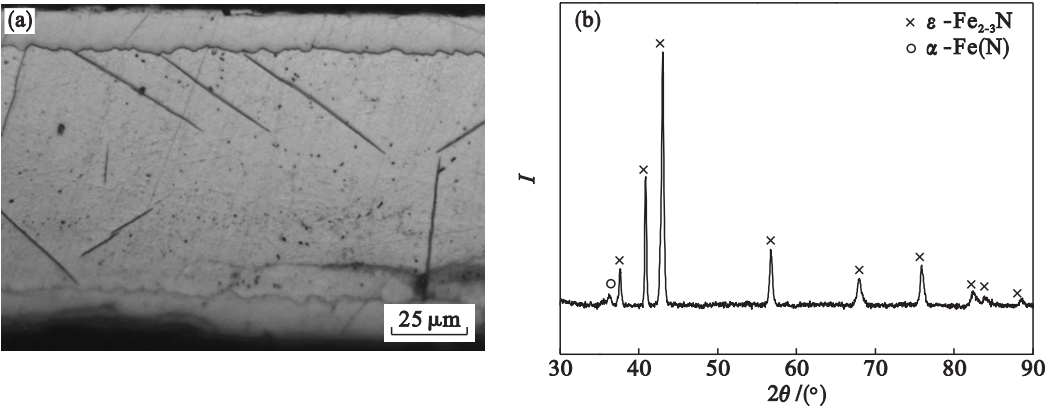


图 1 片状纯铁渗氮截面金相照片及 XRD 图谱  
Fig. 1 Metallograph and XRD spectrum of nitriding pure iron sheet

2.2 氮化铁退火及淬火处理

图 2a 所示为试样经过退火后的截面金相照片. 观察照片依旧可以发现明显的分层现象,最外

层的厚度与图 1a 所示相比有明显的增厚,达到 25  $\mu\text{m}$ ,但形貌却不同. 图 1a 中最外层为灰色化合物层,图 2a 中的最外层则为黑白相间物质,在

黑色物质的外部有白色物质包裹. 图 2b 为试样经过退火处理后的 XRD 图谱. 通过分析可知, 退火后的试样表层主要由  $\alpha - \text{Fe}(\text{N})$  相和少量的  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相组成, 渗氮试样中的  $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$  相消失.

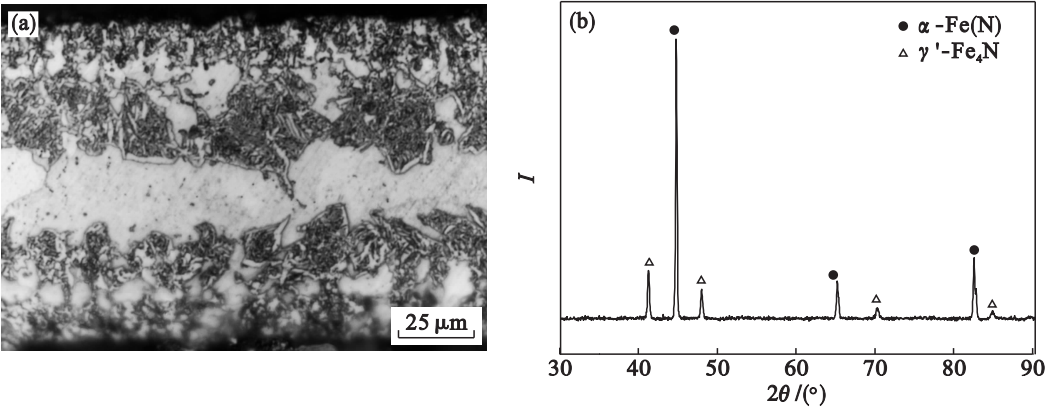


图 2 退火试样的金相照片及 XRD 图谱  
Fig. 2 Metallograph and XRD spectrum of annealed samples

图 3a 为退火试样淬火并深冷处理后的样品截面微观组织照片. 可以看到, 样品的横截面主要分为三部分: 最外层厚度为  $5 \sim 10 \mu\text{m}$ , 颜色较深. 次外层颜色略浅, 其中有明显的竹叶形片状组织和白色片状组织; 竹叶形片状组织大小不一, 相互之间不平行, 其中往往有一片贯穿面积较大的, 周围分布有较小的竹叶形组织, 越接近表面处片状越小. 内层为浅色均匀组织, 次外层与内层有明显的边界. 图 3b 为淬火样品的 XRD 图谱, 分析可知, 淬火样品中主要为  $\alpha' - \text{Fe}(\text{N})$  相和  $\gamma - \text{Fe}(\text{N})$  相. 在 XRD 谱中  $50^\circ$  左右的位置, 发现残余奥氏体的次强峰. 残余奥氏体的最强峰与马氏体的最强峰对应的角度接近, 二者重合在一起而无法准确分辨, 但根据次强峰的峰值可推测样品中残余奥氏

体的含量很低. 据此认为, 次表层的竹叶形片状组织为含氮马氏体, 即  $\alpha' - \text{Fe}(\text{N})$  相, 之所以呈竹叶形是由于试样磨面与空间呈凸透镜形态的片状马氏体相截. 白色的片状组织即为残余奥氏体. 马氏体在越接近表面处片状越小, 是由于表层含氮较高, 形核率较大, 使晶粒更细小的缘故. 最外层形貌均匀的深色组织可能是含氮较高的化合物. 淬火后再结晶过程中新相形成晶核需要很大的氮过饱和度, 故这种新晶核不能在奥氏体内部生长, 只有在表面才有足够的氮过饱和度来支持新相晶核的生成. 当然, 这种组织也可能是由于淬火保温时间较短而保留的未溶氮化物. 基体内未见针状氮化物的产生, 是由于冷却时间太短不足以析出针状氮化物.

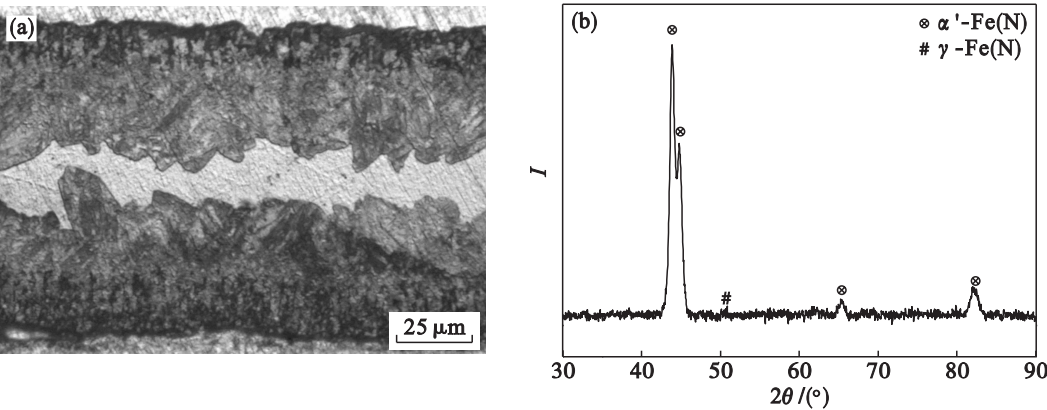


图 3 淬火试样的金相照片及 XRD 图谱  
Fig. 3 Metallograph and XRD spectrum of quenched samples

2.3 低温回火处理

对淬火试样进行低温回火处理, 各试样的

XRD 图谱如图 4. 对图 4a 分析可知, 当回火温度在  $140 \sim 160^\circ\text{C}$  之间时, 回火产物的主要组成相为

$\alpha$ -Fe(N)相和 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相.当回火温度达到170℃时,产物中 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相消失,同时出现 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N相.为比较不同温度回火处理时样品中 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相含量,根据各样品的XRD图谱采用RIR法计算各样品中各相的质量分数:

$$w_x = \frac{I_x / \text{RIR}_x}{\sum I_x / \text{RIR}_x} \quad (1)$$

式中: $w_x$ 为样品中某物相 $x$ 的质量分数; $I_x$ 为该物相的XRD图谱最强峰的强度值; $\text{RIR}_x$ 为物相的RIR值,可以从XRD卡片中查询得到.根据公

式(1)计算得到150℃回火时, $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相的含量最高,质量分数达到33.86%.

对比观察图4a和图4b可以发现,对150℃回火1.5h的试样延长回火时间后,产物中 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相的质量分数有所增加.但是当回火时间达到13.5h时,样品中 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相的含量急剧减少,同时XRD图谱中出现了 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N相的峰,说明已经生成了 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N相.根据式(1)计算图4b各试样中 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相的质量分数如表1.

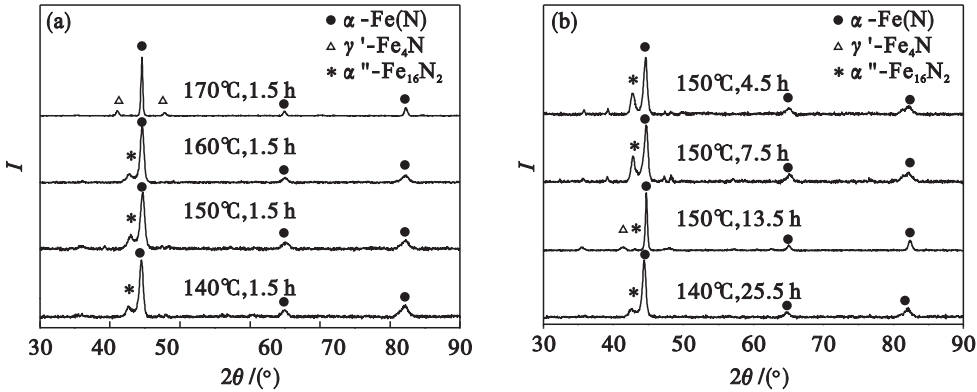


图 4 回火试样的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD spectra of samples

(a)—不同回火温度;(b)—不同回火时间.

表 1 不同回火时间各试样中 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相的质量分数  
Table 1 Mass fractions of  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase in the samples with different tempering time

150℃,4.5h	150℃,7.5h	150℃,13.5h	140℃,25.5h
50.57%	42.79%	4.77%	48.99%

从表1中可知150℃回火4.5h制备得到的块状铁基 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相材料最优, $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相的质量分数可达到50.57%.当回火时间大于4.5h,样品中的 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相急剧减少.但140℃回火25.5h试样中 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相的质量分数为48.99%,仅低于150℃回火4.5h的试样.

尽管其回火时间长于其他试样,达到25.5h,但是并未导致试样中 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相含量的大幅增加.

图5为经过不同处理后试样的磁滞回线.从图5中可以看出,不同的样品在磁场达到0.4T时磁化强度基本达到饱和.纯铁和 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N相为常见的铁磁性材料的主要成分,它们的饱和磁化强度 $M_s$ 值分别为218A·m<sup>2</sup>/kg和186A·m<sup>2</sup>/kg.因此可知淬火并深冷处理后试样的 $M_s$ 低于纯铁的相应值,此时 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相尚未析出,样品中的主要成分为 $\alpha'$ -Fe(N)相.图5b为150℃回火处理4.5h后试样的磁滞回线,此时样品饱和磁

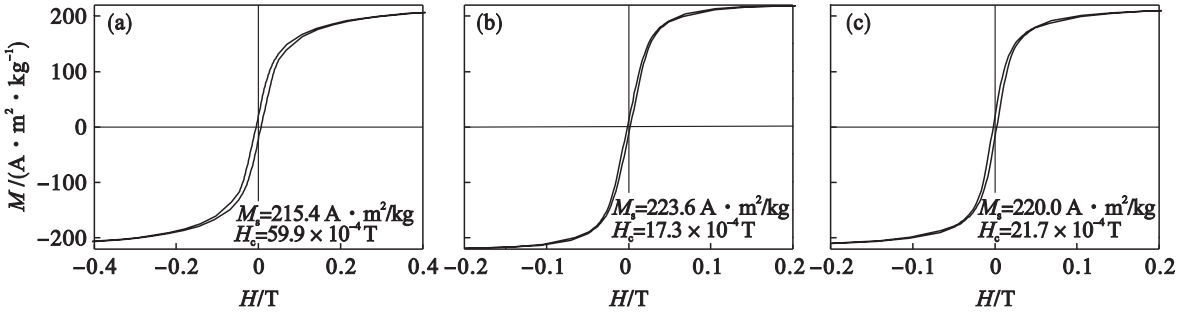


图 5 不同处理阶段试样的磁滞回线  
Fig. 5 Hysteresis loop of samples with different treatment  
(a)—淬火;(b)—150℃回火,4.5h;(c)—150℃回火,13.5h.

化强度  $M_s$  远高于纯铁, 达到  $223.6 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ; 矫顽力  $H_c$  为  $17.3 \times 10^{-4} \text{ T}$ . 这主要是由于此温度下  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相已开始析出. 图 5c 为  $150^\circ\text{C}$  回火处理 13.5 h 后试样的磁滞回线, 此时样品的  $M_s$  值相比回火处理 4.5 h 样品的  $M_s$  值略有下降. 前述测试中也发现, 此时样品中的  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相含量对比 4.5 h 回火处理样品中含量有所减少. 可能是由于样品中少量  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相发生分解, 转变成低  $M_s$  值的  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相和  $\alpha - \text{Fe}(\text{N})$  相, 其中  $\alpha - \text{Fe}(\text{N})$  相的饱和磁化强度值与纯铁接近.

## 2.4 实验结果讨论

由含氮马氏体回火生成  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的过程为时效过程, 在此过程中发生了  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的有序化转变. 回火处理时, 试样中首先生成柯氏气团, 然后形成 GP 区. 此时的 GP 区其实是一种无序化的  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相. 最后, 延长保温时间或提高保温温度, GP 区趋向于有序化, 即形成了具有优异性能的  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相. 对于  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相有序化过程, 延长回火时间或提高回火温度有助于这一相变过程的发生, 但是回火温度及时间均存在峰值. 当对应实验参数超过峰值时, 相变反应会向着时效反应的下一阶段进行, 即  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相分解生成  $\alpha - \text{Fe}(\text{N})$  相和  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相. 由此可知, 回火温度及时间对  $\alpha' - \text{Fe}(\text{N})$  相向稳定相转变有促进作用. 当这两项实验参数低于各自峰值时, 回火反应处于促进  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相生成的阶段; 当高于对应峰值时, 过高的能量使  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相处于不稳定状态, 诱发其发生分解反应转变为稳定相, 生成  $\alpha - \text{Fe}(\text{N})$  相和  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相.

本文中, 回火温度和时间的峰值分别为  $150^\circ\text{C}$  和 4.5 h. 经过不同温度回火的样品中,  $150^\circ\text{C}$  回火样品的  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相析出量最高. 虽然回火温度低于  $150^\circ\text{C}$  时, 样品中  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的析出量随回火温度的升高而增多, 但当温度继续升高达到  $160^\circ\text{C}$  时, 样品中  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相含量开始降低, 样品中析出的  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相开始发生分解反应. 当温度升高到  $170^\circ\text{C}$  时,  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相消失. 由于 XRD 无法检测质量分数低于 5% 的物相, 所以当温度为  $160^\circ\text{C}$  时, 由于只有少量的  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相发生分解, 生成质量分数低于 5% 的  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相, 所以 XRD 图谱未出现  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相衍射峰. 对于不同的回火时间, 当  $150^\circ\text{C}$  回火样品的保温时间达到 4.5 h 时, 样品中  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的质量分数达到最高值 50.57%, 继续延长保温

时间促进了样品中  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相发生分解, 样品中的  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相质量分数降低. 当保温时间增加到 13.5 h 时,  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相质量分数只剩下 4.77%. 本文中  $140^\circ\text{C}$  回火处理 25.5 h 样品的回火保温时间虽然有明显延长, 但其温度低于峰值  $150^\circ\text{C}$ , 样品中  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的质量分数为 48.99%, 低于  $150^\circ\text{C}$  回火 4.5 h 样品.

## 3 结 论

1) 块状纯铁材料经过气固反应渗氮、退火、淬火及回火的过程, 会获得  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相含量较高的铁基磁性材料, 其饱和磁极化强度高于  $220 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ .

2) 当回火温度在  $150^\circ\text{C}$ , 时间为 4.5 h 时, 氮化铁样品中  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的质量分数最高, 达到 50.57%, 饱和磁极化强度达到  $223.6 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ , 磁性明显优于  $\alpha - \text{Fe}(\text{N})$  相和  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  相.

## 参考文献:

- [1] Kim T K, Takahashi M. New magnetic material having ultrahigh magnetic moment [J]. *Applied Physics Letters*, 1972, 20(12): 492–494.
- [2] Komuro M, Kozono Y, Hanazono M, et al. Epitaxial growth and magnetic properties of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  films with high saturation magnetic flux density [J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 67(9): 5126–5130.
- [3] Nakajima K, Okamoto S. Large magnetization induced in single crystalline iron films by high-dose nitrogen implantation [J]. *Applied Physics Letter*, 1990, 56(1): 92–94.
- [4] Takahashi M, Shoji H, Takahashi H, et al. Synthesis of  $\text{Fe}_{26}\text{N}_2$  films by using reactive plasma [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1993, 29(6): 3040–3045.
- [5] Gao C, Doyle W D, Shamsuzzoha M. Quantitative correlation of phase structure with the magnetic moment in RF sputtered Fe-N films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73(10): 6579–6581.
- [6] Liu W S, Tang J C, Du Y W. Nanocrystalline soft magnetic ribbon with  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  nanocrystallites embedded in amorphous matrix [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(21): 2751–2754.
- [7] Tang J C, Hong J M, Wu A H, et al. Saturation magnetostriction of  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  phase [J]. *Journal of Alloys and Compound*, 2009, 479(1/2): 32–34.
- [8] Niizuma K, Utsushikawa Y. Formation of  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  foil by nitrogen plasma irradiation [J]. *Vacuum*, 2004, 73(3/4): 499–503.